

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 918 074 A1

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
26.05.1999 Patentblatt 1999/21

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C09B 43/16, C09D 11/00

(21) Anmeldenummer: 97810889.2

(22) Anmeldetag: 20.11.1997

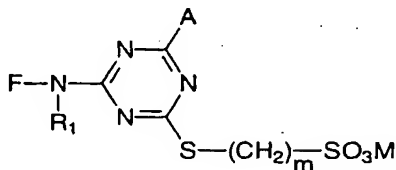
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:  
• Baettig, Kurt  
1724 Praroman (CH)  
• Jan, Gérald  
1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(71) Anmelder:  
ILFORD Imaging Switzerland GmbH  
1723 Marly 1 (CH)

(54) Azofarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung

(57) Azofarbstoffe der Formel (4)



(4)

worin A, F, R<sub>1</sub>, M und m die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sind ausgezeichnete Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigen Materialien sowie insbesondere zur Herstellung von Tinten für den Tintenstrahldruck.

## Beschreibung

## Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf neue Azofarbstoffe und ihre Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihren Einsatz in Färb- und Druckverfahren sowie auf Färbepreparationen, die diese Farbstoffe enthalten, insbesondere wässrige Tinten für den Tintenstrahl Druck.

## Stand der Technik

[0002] Beim Tintenstrahl Druck sind im wesentlichen zwei Verfahren zu unterscheiden:

Beim kontinuierlichen Tintenstrahl Druck wird unter Druck aus einer Düse ein Tintenstrahl erzeugt, der in einem gewissen Abstand von der Düse in einzelne Tröpfchen zerfällt. Die einzelnen Tröpfchen werden je nachdem, ob eine Bildstelle bedruckt werden soll oder nicht, in einen Auffangbehälter abgelenkt oder auf das Aufnahmematerial aufgebracht. Dies geschieht z. B. dadurch, dass auf Grund vorgegebener digitaler Daten nicht benötigte Tröpfchen elektrisch aufgeladen und anschließend in einem statischen elektrischen Feld in den Auffangbehälter abgelenkt werden. Auch das umgekehrte Verfahren ist möglich, indem ungeladene Tröpfchen in den Auffangbehälter abgelenkt werden.

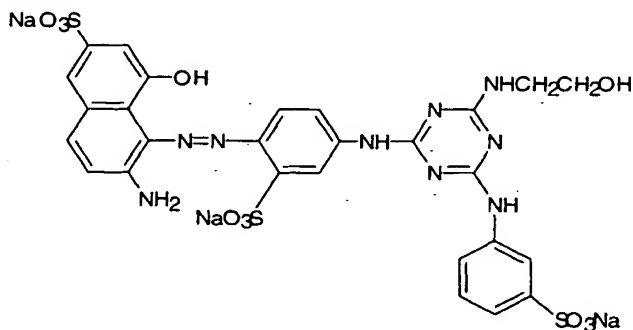
Beim nichtkontinuierlichen Verfahren, dem sogenannten „Drop on demand“, werden die Tintentropfen nur dann erzeugt, wenn auf Grund der digitalen Daten ein Bildpunkt dargestellt werden muss.

[0003] Die wichtigsten Bestandteile einer Tinte für den Tintenstrahl Druck sind die Farbstoffe. Obwohl schon eine ganze Anzahl verschiedener Farbstoffe vorgeschlagen worden sind, vermag keiner alle an ihn gestellten Anforderungen zu erfüllen.

[0004] Reaktivfarbstoffe mit dem 1,3,5-Triazin-Strukturelement sind im Textildruck gebräuchlich. Sie wurden ebenfalls schon als Farbstoffe für Tinten für den Tintenstrahl Druck erwähnt. Diese Farbstoffe sind aus verschiedenen Gründen für diese Anwendung schlecht geeignet. Die reaktiven Gruppen sind über längere Zeit in wässriger Lösung nicht stabil. Farbstoffe mit reaktiven Gruppen sind weiter wegen ihres möglichen Gesundheitsrisikos schlecht für den Einsatz in einer nichtchemischen Umgebung geeignet.

Farbstoffe verschiedener Struktur zur Anwendung in Tinten für den Tintenstrahl Druck, die keine reaktiven Gruppen enthalten, werden z. B. in den Patenten US 4'771'129, US 4'780'532, US 4'968'784, US 4'975'118, US 4'997'919 und US 5'118'737 sowie den Patentanmeldungen JP 5-171'053, EP 0'187'520, EP 0'194'885 und EP 0'755'984 beschrieben.

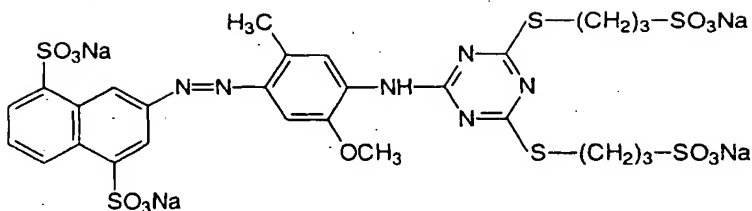
[0005] Der Azofarbstoff der Formel (1)



(1)

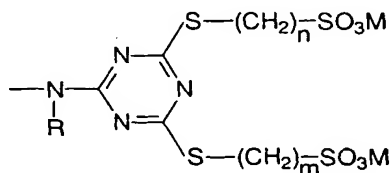
wurde in der Patentanmeldung EP 0'187'520 (Beispiel 4) beschrieben. Dieser und ähnliche der dort beschriebenen Farbstoffe besitzen aber eine zu geringe Löslichkeit für die Anwendung in Tinten für moderne Tintenstrahl Drucker.

[0006] Der Azofarbstoff der Formel (2)



(2)

wurde in der Patentanmeldung EP 0'755'984 (Farbstoff Nr. 100) beschrieben. Die sehr gute Wasserlöslichkeit des Azofarbstoffs der Struktur (2) und ähnlicher Farbstoffe wurde auf die Einführung des Strukturelements (3)



(3)

zurückgeführt, worin R für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen steht; M für Wasserstoff, ein Metallatom, Ammonium oder ein substituiertes Ammonium, in dem der Substituent aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen ausgewählt wird; und n und m unabhängig voneinander einen Wert zwischen 2 und 6 annehmen.

Farbstoffe mit dem vorhin erwähnten Strukturelement (3) zeigen aber in der Praxis den Nachteil, dass sie nicht besonders hydrolysestabil sind und deshalb solche Farbstoffe enthaltende Tinten über längere Zeit nicht genügend lagerstabil sind. Sie vermögen deshalb nicht alle nötigen Anforderungen zu erfüllen, wenn sie in Tinten für den Tintenstrahldruck eingesetzt werden.

[0007] Farbstoffe für Tinten für den Tintenstrahldruck müssen eine gute Löslichkeit in der mehrheitlich wässrigen Tintentrüfflichkeit aufweisen, sie müssen ins Aufnahmемaterial eindringen und dürfen keine Aggregation an der Oberfläche des Aufnahmемaterials zeigen ("Bronzing"). Sie müssen Bilder mit einer hohen optischen Dichte, einer guten Wasserfestigkeit und einer ausgezeichneten Lichteichtheit ergeben. Sie müssen in der Tinte stabil sein, auch wenn diese lange Zeit unter ungünstigen Bedingungen gelagert wird.

Verschiedene Zusammensetzungen für Tinten sind vorgeschlagen worden. Typische Tinten enthalten einen oder mehrere Farbstoffe, Wasser, organische Hilfslösungsmittel und andere Zusätze.

[0008] Die Tinten müssen die folgenden Anforderungen erfüllen:

- (1) Die Tinte ergibt Bilder hochstehender Qualität auf allen möglichen Aufnahmемaterialien.
- (2) Die Tinte ergibt Bilder mit hervorragender Wasserfestigkeit.
- (3) Die Tinte ergibt Bilder mit hervorragender Lichtbeständigkeit.
- (4) Die Tinte ergibt Bilder mit hervorragender Abriebfestigkeit.
- (5) Die Tinte verstopft die Tintenstrahldruckerdüsen nicht, auch wenn diese längere Zeit während Druckpausen nicht abgedeckt sind.
- (6) Die Tinte kann lange Zeit gelagert werden, ohne dass ihre Qualität abnimmt.
- (7) Die physikalischen Eigenschaften der Tinte, wie Viskosität, Leitfähigkeit und Oberflächenspannung liegen alle

innerhalb vorgegebener Grenzen.

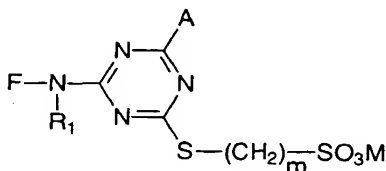
(8) Die Tinte muss ungiftig, unbrennbar und unschädlich sein.

## Beschreibung der Erfindung

**[0009]** Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Azofarbstoffe, die eine hohe Löslichkeit und eine ausgezeichnete Hydrolysestabilität in wässrigen Tinten, insbesondere für den Tintenstrahldruck, aufweisen. Diese erfindungsgemässen Farbstoffe enthaltenden Bilder zeigen eine hohe optische Dichte, eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit, eine ausgezeichnete Lichtechtheit und eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Tinten für das Tintenstrahldruck, die auf allen möglichen Aufnahmematerialien wie unbeschichtetem oder beschichtetem Papier, beschichtetem oder unbeschichtetem, opakem oder durchsichtigem Kunststoffträger qualitätmässig hervorragende Bilder ergeben. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Tinten, die alle anderen vorhin erwähnten Anforderungen ebenfalls erfüllen.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Azofarbstoffe der allgemeinen Formel (4), die eine sehr hohe Löslichkeit und gleichzeitig eine hervorragende Hydrolysestabilität besitzen,



(4)

worin

A für  $\text{NR}_3\text{R}_4$  steht, worin  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff; Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen; substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus OH,  $\text{OCH}_3$ , COOM ausgewählt werden; Aryl; Aryl oder substituiertes Aryl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, Cl, Br oder  $\text{SO}_3\text{M}$  ausgewählt werden; oder worin  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  einen Ring mit oder ohne Heteroatom bilden;

oder für  $\text{OR}_2$  steht und  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet;

m einen Wert zwischen 2 und 6 annimmt;

$\text{R}_1$  für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen steht;

M für Wasserstoff, ein Metallatom, Ammonium oder ein substituiertes Ammonium, in dem der Substituent aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ausgewählt wird; Guanidinium oder ein substituiertes Guanidinium, in dem der Substituent aus der Gruppe bestehend aus Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ausgewählt wird, steht;

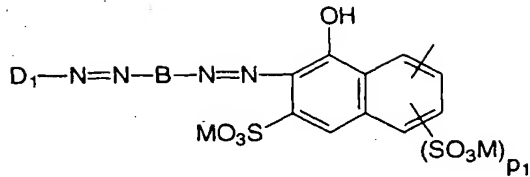
und

F für ein Monoazo- oder ein Polyazofarbstoffradikal steht.

**[0011]** Die Verbindungen der allgemeinen Formel (4) können als freie Säuren oder als anorganische oder organische Salze dieser Säuren vorliegen. Vorzugsweise liegen sie in Form ihrer Alkali- oder Ammonium- oder Guanidinium-Salze vor, wobei das Ammoniumkation oder Guanidiniumkation substituiert sein kann. Beispiele solcher substituierten Ammoniumkationen sind 2-Hydroxyethylammonium, Bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium, Tris-(2-hydroxy-ethyl)-ammonium, Bis-(2-hydroxyethyl)-methyl-ammonium, Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-ammonium, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctylammonium und Tetraalkylammonium wie z. B. Tetramethylammonium oder Tetrabutylammonium. Ein Beispiel eines substituierten Guanidiniums ist Diphenylguanidinium.

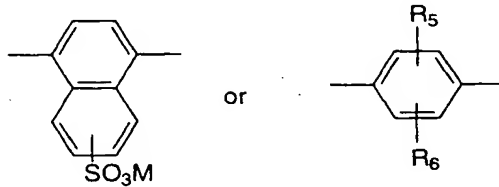
**[0012]** Weiter betrifft die Erfindung nicht nur reine Farbstoffe der Formel (4), sondern auch Gemische dieser Verbindungen.

**[0013]** Besonders bevorzugt sind Farbstoffe, in denen das Farbstoffradikal F die folgenden Strukturformeln besitzt:



worin

B einen der folgenden Reste bedeutet,

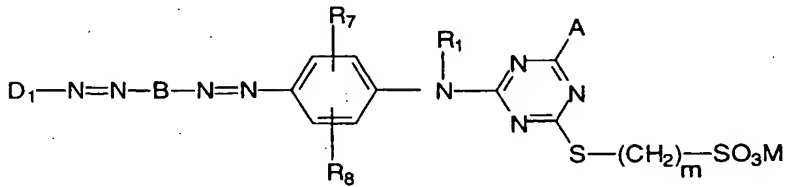


25 worin

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 C-Atomen, Chloro, Bromo, Carboxy oder Sulfo stehen;

D<sub>1</sub> für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxy, Chloro, Bromo, Carboxy und Sulfo ausgewählt werden, oder unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthyl steht;

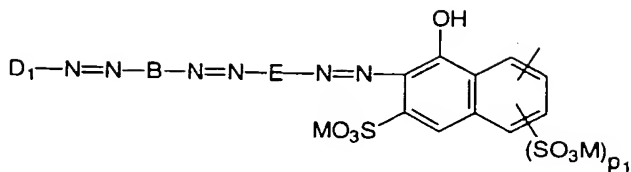
und  
p<sub>1</sub> 0 oder 1 ist;  
oder



45 worin

D<sub>1</sub> und B die gleiche Bedeutung wie oben haben;

50 und  
R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder Acylamino mit bis zu 3 C-Atomen stehen;  
oder

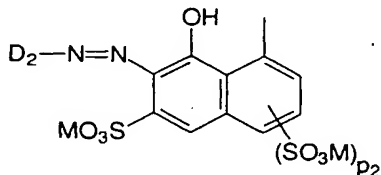


worin

15  $D_1$ , B und  $p_1$  die gleiche Bedeutung oben haben;

und

E  
20 für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxy, Chloro, Bromo, Carboxy und Sulfo ausgewählt werden, oder unsubstituiertes oder einfach oder zweifach substituiertes Naphthyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Sulfo, Hydroxy und Amino ausgewählt werden, steht oder

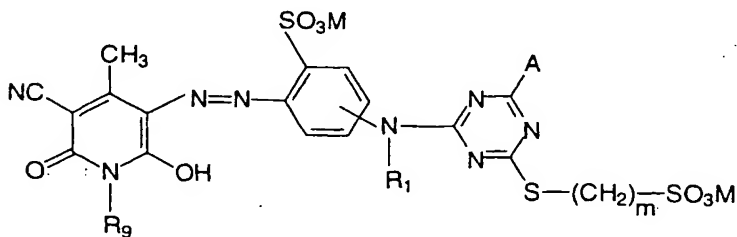


35 worin

$D_2$  für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxy, Chloro, Bromo, Carboxy und Sulfo ausgewählt werden, oder unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthyl steht;

und

40  $p_2$  0 oder 1 ist;  
oder

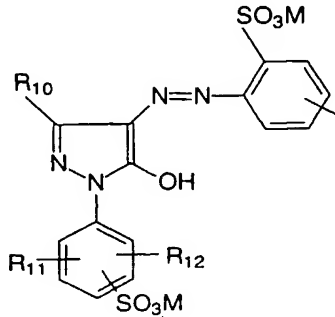


worin

# EP 0 918 074 A1

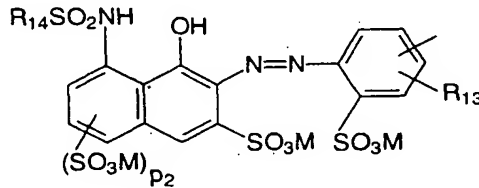
R<sub>9</sub>

für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Carboxy, Hydroxy und Sulfo ausgewählt werden, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Chloro, Bromo und Sulfo ausgewählt werden, steht;  
oder



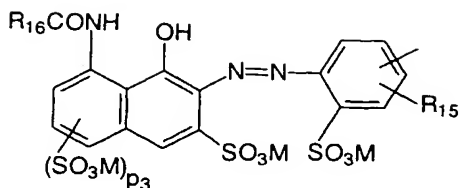
worin

R<sub>10</sub> für CH<sub>3</sub>, COOH oder NHCOCH<sub>3</sub> steht;  
R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chloro, Bromo oder Methyl stehen;  
oder



worin

R<sub>13</sub> für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je bis zu 3 C-Atomen steht;  
R<sub>14</sub> für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Phenyl oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Chloro, Bromo, Alkyl und Alkoxy mit je 1 bis 4 C-Atomen ausgewählt werden;  
und  
p<sub>2</sub> 0 oder 1 ist;  
oder



worin

R<sub>15</sub>

für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 3 C-Atomen steht;

R<sub>16</sub>

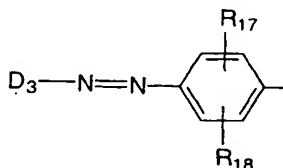
für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOCH<sub>3</sub>, COOH und Halogen ausgewählt werden, Phenyl oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Chloro, Bromo, Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonylamino und Alkylsulfonyl mit je 1 bis 4 C-Atomen ausgewählt werden, oder Pyridin steht;

und

P<sub>3</sub>

0 oder 1 ist;

oder



worin

D<sub>3</sub>

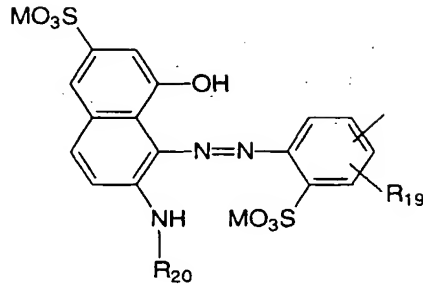
für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Sulfo, Chloro, Bromo, Carboxy, Alkyl und Alkoxy ausgewählt werden;

R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chloro, Bromo, Ureido, Alkyl, Alkoxy oder Acylamino mit je bis zu 3 C-Atomen stehen;

oder





(29)

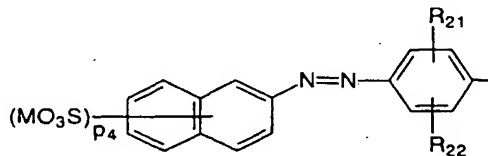
worin

R<sub>19</sub>

für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 3 C-Atomen steht;

R<sub>20</sub>

für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH, COOCH<sub>3</sub>, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und COCH<sub>3</sub> ausgewählt werden, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Chloro und Bromo ausgewählt werden, steht;  
oder



worin

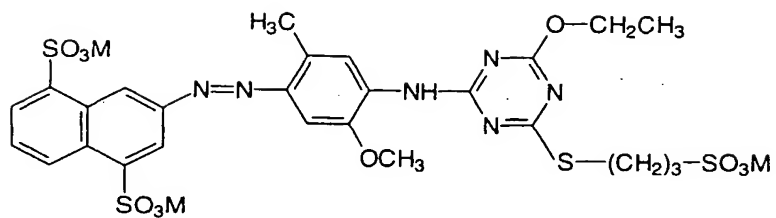
R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chloro, Bromo, Ureido, Alkyl, Alkoxy oder Acylamino mit je bis zu 3 C-Atomen stehen,

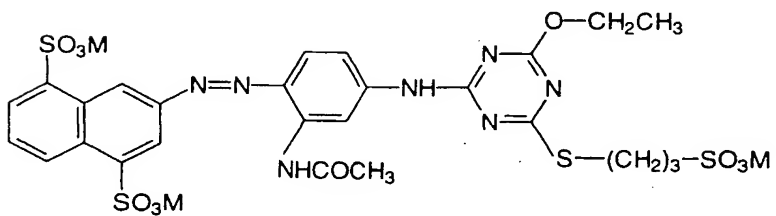
p<sub>4</sub>

1, 2 oder 3 ist und die SO<sub>3</sub>M-Gruppe in den Stellungen 1 oder 4 oder 5 oder 6 oder 7 oder 8 steht, wenn p<sub>4</sub> den Wert 1 hat; oder die SO<sub>3</sub>M-Gruppen in den Stellungen 4 und 8 oder 5 und 7 oder 6 und 8 oder 1 und 5 stehen, wenn p<sub>4</sub> den Wert 2 hat; oder die SO<sub>3</sub>M-Gruppen in den Stellungen 3 und 6 und 8 oder 4 und 6 und 8 stehen, wenn p<sub>4</sub> den Wert 3 hat.

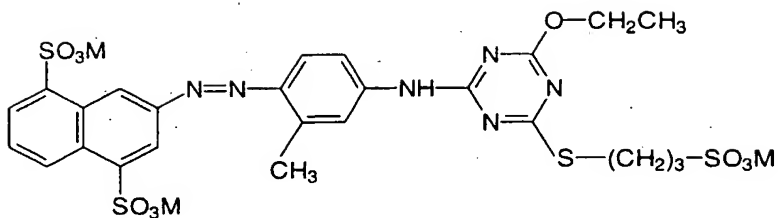
[0014] Beispiele für Azofarbstoffe der Formel (4), worin F ein Monoazofarbstoffradikal ist, sind die folgenden:



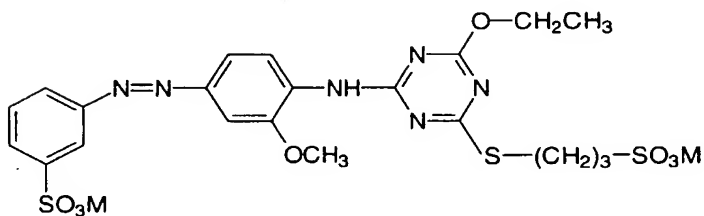
(100)



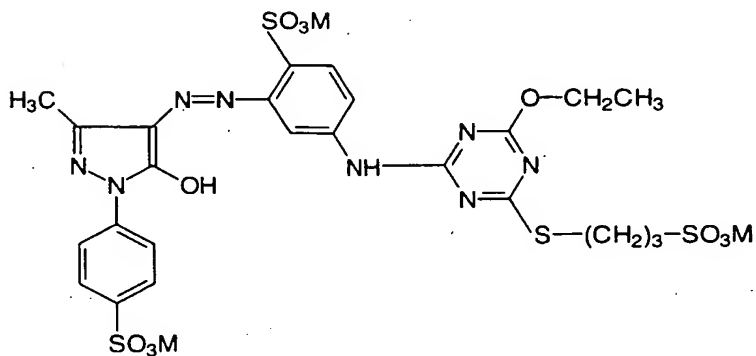
(101)



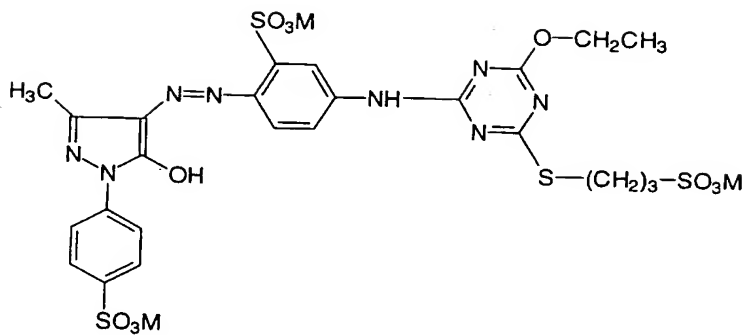
(102)



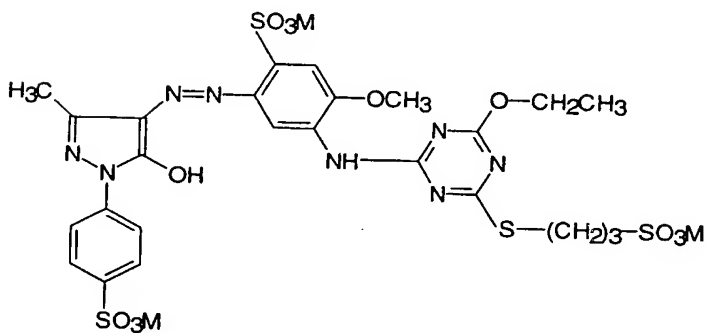
(103)



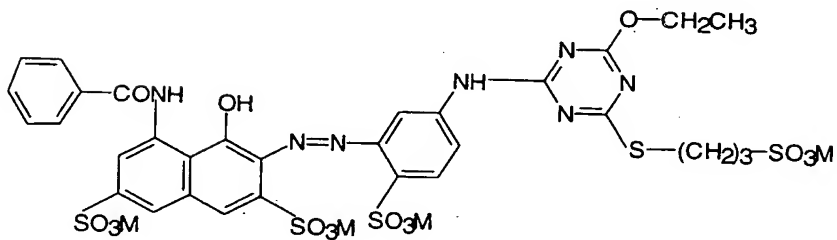
(104)



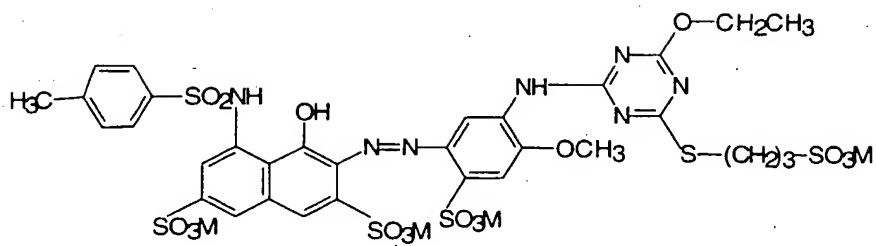
(105)



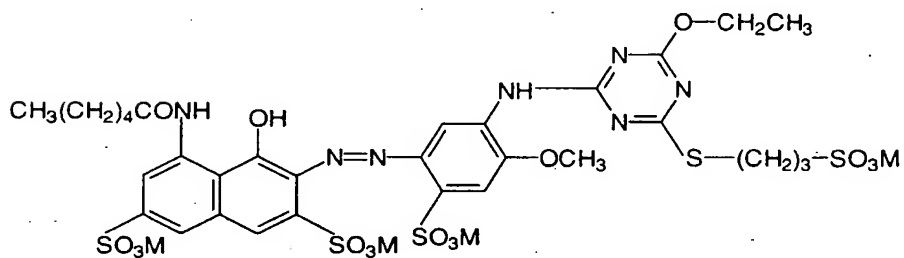
(106)



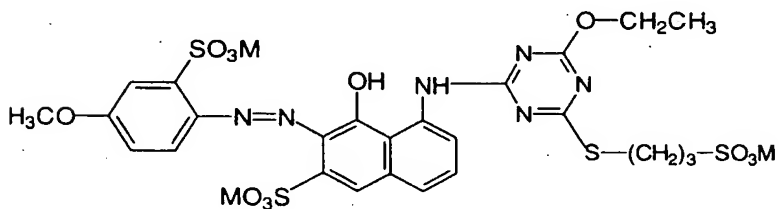
(107)



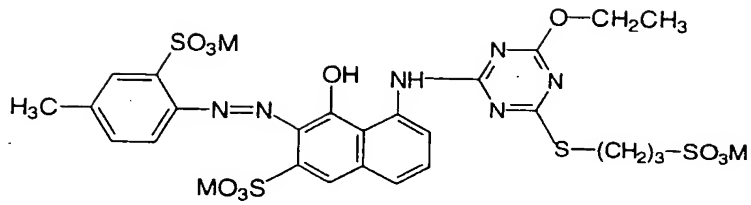
(108)



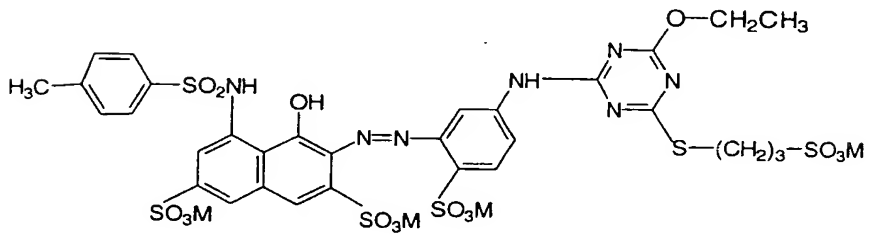
(109)



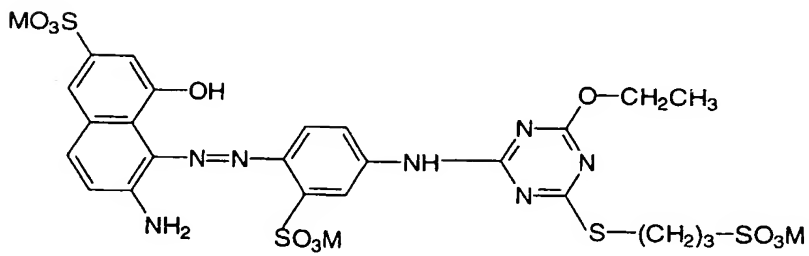
(110)



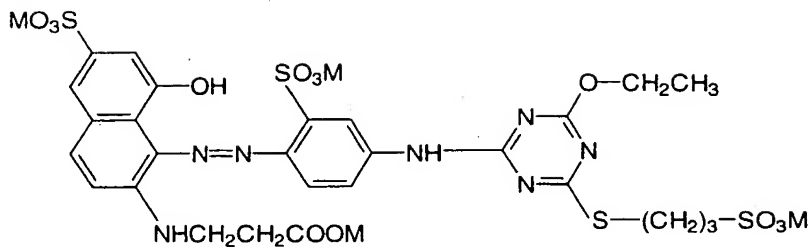
(111)



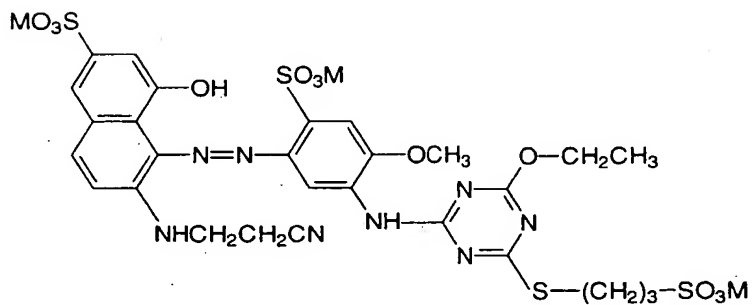
(112)



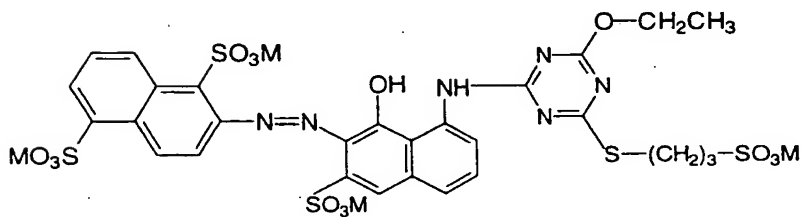
(113)



(114)



(115)



(116)



**20**

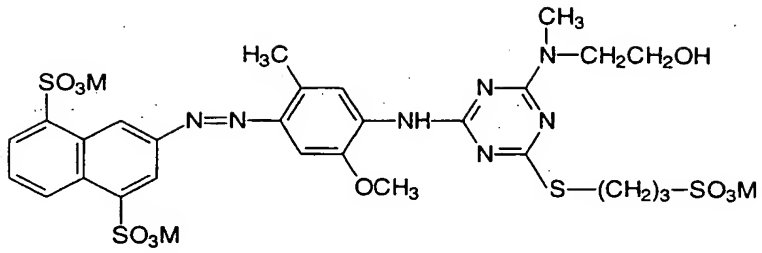


30

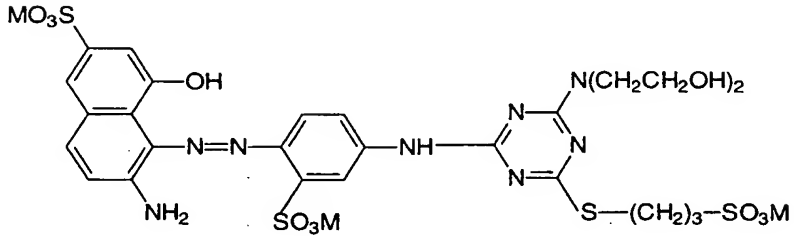


40

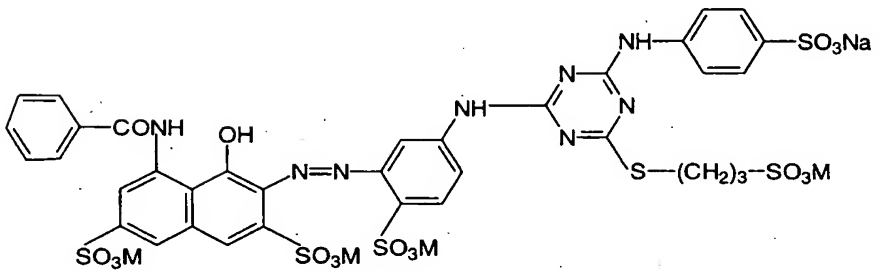




(120)

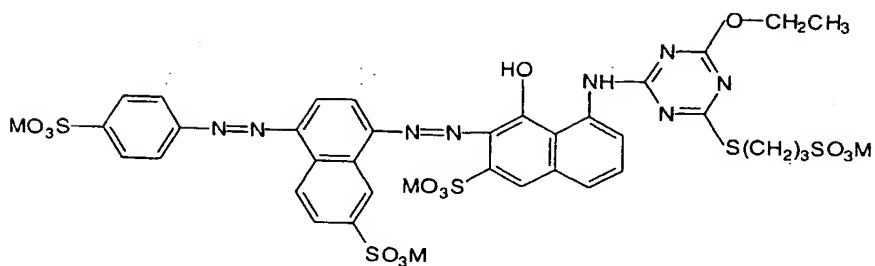


(121)

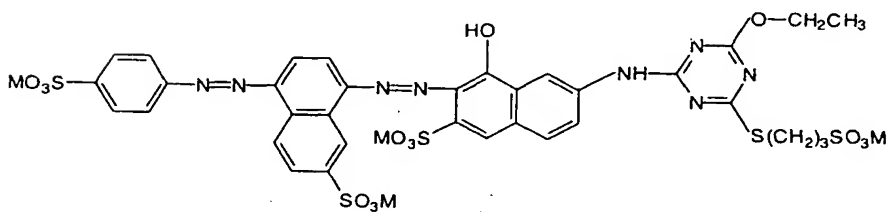


(122)

[0015] Beispiele für Azofarbstoffe der Formel (4), worin F ein Polyazofarbstoffradikal ist, sind die folgenden:



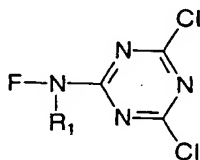
(123)



(124)

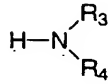
[0016] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Azofarbstoffe der Formel (4), das dadurch gekennzeichnet ist, dass

(i) eine Verbindung der Formel (5)



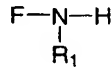
(5)

worin R<sub>1</sub> und F die vorhin angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel (6)



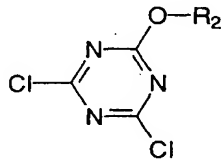
(6)

worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die vorhin angegebene Bedeutung haben, unter Bedingungen umgesetzt wird, dass eines der Chloratome des Dichlortriazins der Formel (5) durch die Verbindung der Formel (6) ersetzt wird;  
oder  
eine Verbindung der Formel (7)



(7)

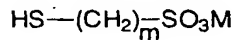
worin R<sub>1</sub> und F die vorhin angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel (8)



(8)

worin R<sub>2</sub> die vorhin angegebene Bedeutung hat, unter Bedingungen umgesetzt wird, dass eines der Chloratome des Dichlortriazins der Formel (8) durch die Verbindung der Formel (7) ersetzt wird;  
und

(ii) das disubstituierte Triazin mit einer Verbindung der Formel (9)



(9)

worin m die vorhin angegebene Bedeutung hat, unter Bedingungen umgesetzt wird, dass das dritte Chloratom des Triazinrings durch die Verbindung der Formel (9) ersetzt wird.

[0017] Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (4) färben cellulosehaltige Materialien, Papier, Baumwolle, Viskose sowie Leder und Wolle mit guten Nass- und Lichtechtheiten.

Die Farbstoffe können nach allen in der Papier- und Textilindustrie für Substantivfarbstoffe gebräuchlichen Verfahren verwendet werden, insbesondere in der Massen- wie in der Oberflächenbehandlung von Papier für geleimte oder ungeleimte Sorten. Sie können auch in der Garn- und Stückfärberei von Baumwolle, Viskose und Leinen nach dem Ausziehverfahren oder im kontinuierlichen Verfahren angewandt werden.

Die Erfindung betrifft weiter flüssige Farbstoffpräparationen enthaltend mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (4). Diese Anwendungsform ist insbesondere beim Färben von Papier bevorzugt. Die Herstellung von stabilen, flüssigen, vorzugsweise wässrigen, konzentrierten Färbepreparationen kann auf allgemein bekannte Weise erfolgen, vorteilhaft durch Lösen in geeigneten Lösungsmitteln. Von besonderem Vorteil ist die Herstellungsmöglichkeit solcher stabilen, wässrig-konzentrierten Präparationen im Zuge der Farbstoffsynthese selbst ohne Zwischenisolierung des Farbstoffs.

**[0018]** Farbstoffe oder Mischungen von Farbstoffen der Formel (4) sind ausgezeichnete Farbstoffe zur Herstellung von Tinten für den Tintenstrahldruck.

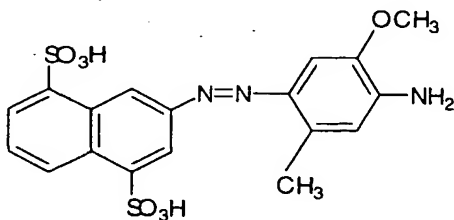
Eine solche Tinte enthält eine oder mehrere der erfindungsgemässen Verbindungen in einem flüssigen wässrigen Lösungsmittel. Die Tinte enthält 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent dieser Verbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Das flüssige Lösungsmittel besteht vorzugsweise aus Wasser oder aus einer Mischung von Wasser und wasserlöslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. in den Patenten US 4'626'284, 4'703'113, 4'963'189 und den Patentanmeldungen GB 2289'473 und EP 0'425'150 und 0'597'672 beschrieben.

**[0019]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben, ohne dass dadurch die beanspruchten Verbindungen in irgendeiner Weise eingeschränkt werden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

**[0020]** Das Natriumsalz des Farbstoffs (100) wurde folgendermassen hergestellt: 62.4g (0.126 Mol) der Monoazoverbindung der Formel (10),



(10)

die nach der Vorschrift im Patent US 3'264'109 hergestellt worden war, wurde zu 250 ml Wasser zugegeben und der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge (30 %) auf 6.5 eingestellt. Dazu wurden 11.7 g (0.139 Mol) Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und anschliessend eine Lösung von 26.8 g (0.138 Mol) 2,4-Dichloro-6-ethoxy-1,3,5-triazin in 60 ml Ethylacetat zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei einer Temperatur zwischen 20° C und 25° C gerührt. Nachher wurden 14.7 g (0.139 Mol) Natriumcarbonat und 24.8 g (0.139 Mol) des Natriumsalzes der 3-Mercapto-1-propansulfonsäure in 50 ml Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei einer Temperatur von 70° C gerührt. Anschliessend wurden 0.7 ml Essigsäure zugegeben, um den pH-Wert 6.0 zu erreichen. Nach der Zugabe von 900 ml Ethanol wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit 150 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 60° C getrocknet. Man erhielt so 110 g des Gelbfarbstoffs der Formel (100).

**[0021]** Auf ähnliche Art und Weise können durch die Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien die Farbstoffe (101) bis (116) hergestellt werden.

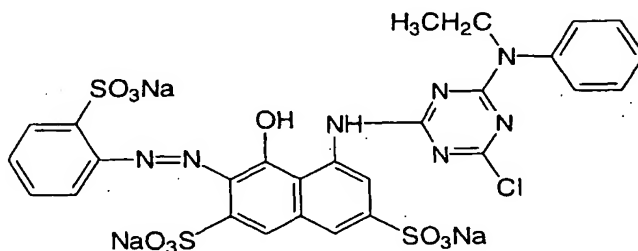
**[0022]** Die so hergestellten erfindungsgemässen Farbstoffe sind in Tabelle 1 zusammen mit der Lage ihres Absorptionsmaximums zusammengestellt.

Tabelle 1

Farbstoff	M	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) in H <sub>2</sub> O
(100)	Na	402
(101)	Na	393
(102)	Na	382
(103)	Na	378
(104)	Na	391
(105)	Na	420
(106)	K	432
(107)	Na	534
(108)	Na	531
(109)	Na	532
(110)	Na	529
(111)	Na	519
(112)	Na	527
(113)	Na	514
(114)	Na	535
(115)	Na	542
(116)	Na	519

## Beispiel 2

[0023] Das Natriumsalz des Farbstoffs (117) wurde folgendermassen hergestellt: 48.6 g (0.02 Mol) einer wässrigen Lösung (ca. 33 %) der Monoazoverbindung der Formel (11),



(11)

die bei Ciba Spezialitätenchemie, Basel, Schweiz erhältlich ist, wurden zu 50 ml Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 5.4 g (0.030 Mol) des Natriumsalzes der 3-Mercapto-1-propanthionsäure in 20 ml Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei einer Temperatur von 70° C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 0.7 ml Essigsäure zugegeben, um den pH-Wert 6.0 zu erreichen. Nach der Zugabe von 900 ml Ethanol wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit 150 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 60° C getrocknet. Man erhielt so 8.7 g des Purpurfarbstoffs der Formel (117).

# EP 0 918 074 A1

[024] Auf ähnliche Art und Weise können durch die Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien die Farbstoffe (118) bis (122) hergestellt werden.

[025] Die so hergestellten erfindungsgemässen Farbstoffe sind in Tabelle 2 zusammen mit der Lage ihres Absorptionsmaximums zusammengestellt.

Tabelle 2

Farbstoff	M	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) in H <sub>2</sub> O
(117)	Na	535
(118)	Na	547
(119)	Na	404
(120)	Na	408
(121)	K	517
(122)	Na	517

## Herstellungsbeispiel für Tinten

[026] Die vorliegende Erfindung wird, soweit sie sich auf Tinten bezieht, durch die folgenden Beispiele beschrieben, in denen erfindungsgemässe Farbstoffe und Farbstoffe des bisherigen Stands der Technik eingesetzt werden.

100 g jeder Tinte wurden hergestellt, indem die benötigten Komponenten aus Tabelle 2 (alle Mengen sind in g angegeben) zusammen mit Wasser etwa 1 Stunde unter Rühren auf 50° C erwärmt wurden. Die erhaltene Lösung wurde auf 20° C abgekühlt, der pH-Wert auf 7.5 eingestellt und anschliessend durch ein Millipore®-Filter mit 0.5 µm Porendurchmesser filtriert.

[027] Die Tinten der Beispiele 5 bis 10 in Tabelle 3 enthalten erfindungsgemässe Farbstoffe, während die Beispiele C-11 und C-12 Farbstoffe des Standes der Technik enthalten.

Tabelle 3

Komponente	Beispiel							
	5	6	7	8	9	10	C-11	C-12
Farbstoff	(100)	(104)	(113)	(117)	(120)	(122)	(1)	(2)
(Farbstoffmenge)	4	4	4	4	4	4	4	4
Diethylenglykol			10		5			
Ethylenglykol	5	20	10				5	5
1, 3-Butandiol				5	5			
Glycerin	15			15	10	20	15	15
Natriumformiat	1		1		1		1	1
Lithiumchlorid		0.5		0.5				
Ammoniumsulfat						0.5		
Methyl-4-hydroxy-benzoat	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

## Anwendungsbeispiele von Tinten

[0028] Ein Aufnahmematerial für Prüfzwecke wurde folgendermassen hergestellt:

30 g Gelatine mit hohem isoelektrischem Punkt (Typ St 70'810, erhältlich bei Deutsche Gelatinefabriken, Eberbach, Deutschland) wurden in 360 ml deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde 1 g eines oberflächenaktiven Stoffes (Olin 10G, erhältlich bei Olin Corporation, Norwalk, USA) zugegeben. Unmittelbar vor dem Guss wurden 6.6 g einer Lösung von 2-(4-Dimethyl-carbamoyl-pyridino)-ethan-sulfonat (3%) zugegeben und der pH-Wert auf 6.5 einge-

## EP 0 918 074 A1

stellt. 100 g/m<sup>2</sup> dieser Lösung wurden anschliessend mittels eines Stabgiessers auf polyethylenbeschichtetes Papier gegossen. Das so hergestellte Aufnahmematerial wurde 12 Stunden getrocknet.

[0029] Die Tinten wurden anschliessend mit Hilfe eines IRIS-Tintenstrahldruckers des Typs 3024 auf dieses Aufnahmematerial aufgebracht, um ihre Eigenschaften während des Druckvorgangs zu prüfen wie auch die Qualität der so hergestellten Bilder.

### Prüfungen

[0030] Die Prüfverfahren für (A) Farbstofflöslichkeit, (B) Hydrolysestabilität, (C) Lagerstabilität, (D) Tintenstrahlstabilität, (E) Bildqualität, (F) Abriebfestigkeit, (G) Wasserbeständigkeit und (H) Lichtbeständigkeit sind die folgenden:

#### (A) Farbstofflöslichkeit

[0031] Ein Farbstoffüberschuss wurde in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und diese Aufschlämmung wurde 1 Stunde bei 50° C gerührt. Anschliessend wurde auf 20° C abgekühlt, abzentrifugiert und durch ein Millipore®-Filter mit 0.5 µm Porendurchmesser filtriert. Die Farbstofflöslichkeit wurde spektroskopisch im Filtrat bestimmt.

#### (B) Hydrolysestabilität

[0032] Es wurde eine wässrige Lösung (5 Gewichtsprozent) des Farbstoffs hergestellt und der pH-Wert dieser Lösung auf 7.0 eingestellt. Anschliessend wurden die Lösungen durch ein Millipore®-Filter mit 0.5 µm Porendurchmesser filtriert. Die filtrierte Farbstofflösung wurde 30 Tage auf 60° C erwärmt, anschliessend auf 20° C abgekühlt und der pH-Wert bestimmt. Mass der Hydrolysestabilität ist der Unterschied des pH-Wertes vor und nach der Lagerung.

#### (C) Lagerstabilität

[0033] Die Tinten wurden in einer hermetisch verschlossenen Glasflasche 30 Tage bei einer Temperatur von 0° C gelagert. Anschliessend wurde die Niederschlagsmenge folgendermassen beurteilt:

- ⊕ : Kein Niederschlag
- ◊ : Wenig Niederschlag
- ∅ : Starker Niederschlag

#### (D) Tintenstrahlstabilität

[0034] Die Tinten wurden während 100 Stunden ununterbrochen aus einer Düse des IRIS-Tintenstrahldruckers ausgestossen. Anschliessend wurde der Wechsel des Austrittswinkels des Tintenstrahles und der Zustand der Düse bestimmt und folgendermassen beurteilt:

- ⊕ : Unverändert
- ◊ : Leicht verändert
- ∅ : Stark verändert

#### (E) Bildqualität

[0035] Die bedruckten Muster wurden in Bezug auf Schärfe und optische Dichte folgendermassen beurteilt:

- ⊕ : Keine Unschärfe und hohe Dichte
- ◊ : Geringe Unschärfe und hohe Dichte
- ∅ : Starke Unschärfe und tiefe Dichte

#### (F) Abriebfestigkeit

[0036] Die Abriebfestigkeit der bedruckten Muster wurde dadurch bestimmt, dass ein Farbfeld hoher Dichte mit einem leicht feuchten Daumen gerieben wurde. Das Ausmass der Abriebfestigkeit wird folgendermassen angegeben:

- ⊕ : Kein oder sehr wenig Abrieb
- ◊ : Mässiger Abrieb

# EP 0 918 074 A1

Ø: Starker Abrieb

## (G) Wasserfestigkeit

5 [0037] Die bedruckten Muster wurden 1 Minute bei Raumtemperatur in deionisiertes Wasser gelegt. Anschliessend wurde das Ausbluten folgendermassen bestimmt:

⊕: Kein Ausbluten

◊: Geringes Ausbluten

10 Ø: Starkes Ausbluten

## (H) Lichtbeständigkeit

15 [0038] Die bedruckten Muster wurden in einem Atlas Ci35A Weather-O-Meter® mit einer 6500 W Xenon-Lampe so lange bestrahlt, bis 40 kJoule/cm<sup>2</sup> erreicht waren. Der Dichteverlust wurde mit einem X-Rite®-Densitometer gemessen folgendermassen beurteilt:

⊕: weniger als 10 % Dichteverlust

20 Ø: mehr als 10 % Dichteverlust

[0039] Die Farbstofflöslichkeit und die Hydrolysestabilität, die nach den oben angegebenen Verfahren bestimmt wurden, sind in Tabelle 4 angegeben.

25 Tabelle 4

Farbstoff	Löslichkeit (in g per 100 ml)	pH-Änderung bei Lagerung
(100)	32	0
(113)	32	-0.1
(120)	34	0
(121)	38	-0.1
(1)	12	-0.2
(2)	34	-0.5

30 [0040] Die erfindungsgemässen Farbstoffe (100), (113), (120) und (121) zeigen eine wesentlich bessere Löslichkeit als der bekannte Farbstoff (1) und eine wesentlich bessere Hydrolysestabilität als der bekannte Farbstoff (2) bei gleicher Löslichkeit, obwohl die erfindungsgemässen Farbstoffe eine Sulfogruppe weniger enthalten als der Farbstoff (2).

35 [0041] Die Ergebnisse der Prüfungen (C) bis (H) sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

40 Tabelle 6

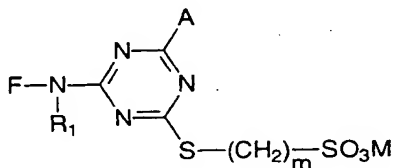
Beispiel mit Farbstoff	Geprüfte Eigenschaft					
	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
(100)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
(113)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
(117)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	Ø
(120)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
(121)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
(1)	◊	◊	⊕	◊	◊	⊕
(2)	⊕	⊕	⊕	⊕	◊	⊕



[0042] Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, sind die übrigen geprüften Eigenschaften der erfindungsgemässen Farbstoffe vergleichbar mit den gleichen Eigenschaften der Farbstoffe des Standes der Technik.

# Patentansprüche

## 1. Azofarbstoffe der Formel (4)



(4)

worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen steht;

A für NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> steht, worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen; substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus OH, OCH<sub>3</sub>, COOM ausgewählt werden; Aryl; Aryl oder substituiertes Aryl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus COOM, Cl, Br or SO<sub>3</sub>M ausgewählt werden; bedeuten, oder worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> einen Ring mit oder ohne Heteroatom bilden;

oder

für OR<sub>2</sub> steht und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet;

m einen Wert zwischen 2 und 6 annimmt;

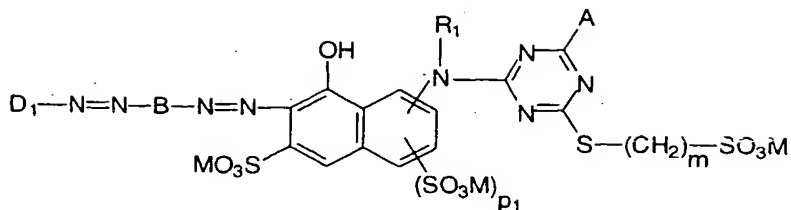
M für Wasserstoff, ein Metallatom, Ammonium oder ein substituiertes Ammonium, in dem der Substituent aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen und Phenyl ausgewählt wird, Guanidinium oder ein substituiertes Guanidinium in dem der Substituent aus der Gruppe bestehend aus Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen und Phenyl ausgewählt wird, steht;

F für ein Monoazo- oder ein Polyazofarbstoffradikal steht.

## 2. Farbstoffe nach Anspruch 1, worin

M ein Alkalimetallatom ist und A, m, R<sub>1</sub> und F die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben.

## 3. Farbstoffe der Formel (20) nach Anspruch 1,



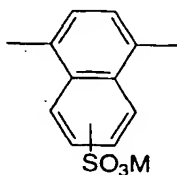
(20)

worin

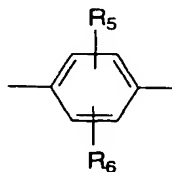
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

und

B einen der folgenden Reste bedeutet,



or



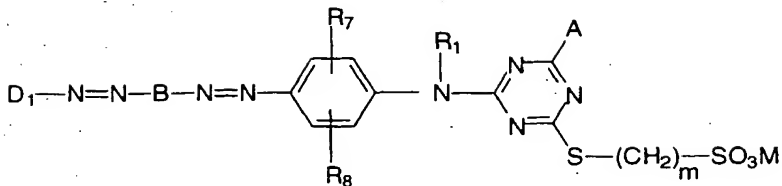
worin

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 C-Atomen, Chloro, Bromo, Carboxy oder Sulfo stehen;

D<sub>1</sub> für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxy, Chloro, Bromo, Carboxy und Sulfo ausgewählt werden, oder unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthyl steht;

und  
P<sub>1</sub> 0 oder 1 ist.

4. Farbstoffe der Formel (21) nach Anspruch 1,



(21)

15 worin

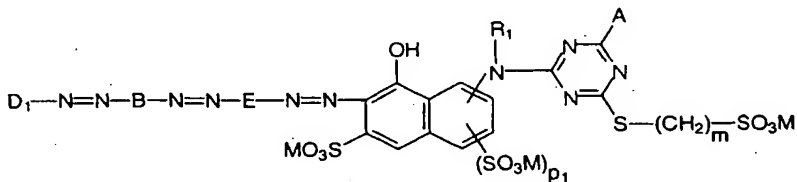
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

D<sub>1</sub> und B die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 3 haben;

20 und

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder Acylamino mit bis zu 3 C-Atomen stehen.

25 5. Farbstoffe der Formel (22) nach Anspruch 1,



(22)

40 worin

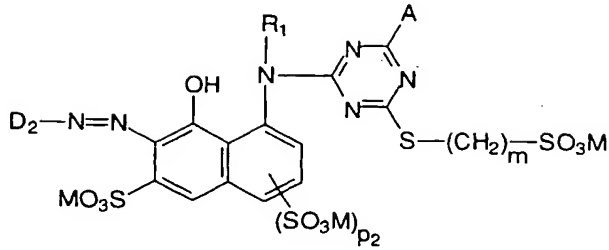
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

45 D<sub>1</sub> B und p<sub>1</sub> die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 3 haben;

und

E für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxy, Chloro, Bromo, Carboxy und Sulfo ausgewählt werden, oder unsubstituiertes oder einfach oder zweifach substituiertes Naphthyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Sulfo, Hydroxy und Amino ausgewählt werden, steht.

55 6. Farbstoffe der Formel (23) nach Anspruch 1,



(23)

worin

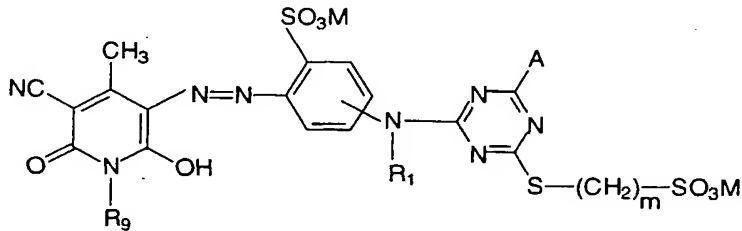
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

D<sub>2</sub> für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkoxy, Chloro, Bromo, Carboxy und Sulfo ausgewählt werden, oder unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthyl steht;

und

p<sub>2</sub> 0 oder 1 ist.

7. Farbstoffe der Formel (24) nach Anspruch 1,



(24)

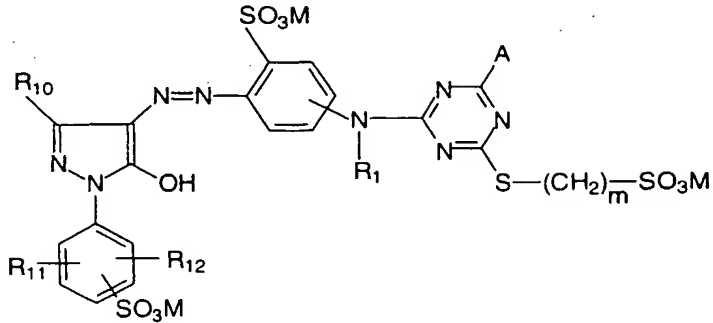
worin

A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

und

R<sub>9</sub> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Carboxy, Hydroxy und Sulfo ausgewählt werden, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Chloro, Bromo und Sulfo ausgewählt werden, steht.

8. Farbstoffe der Formel (25) nach Anspruch 1,



(25)

worin

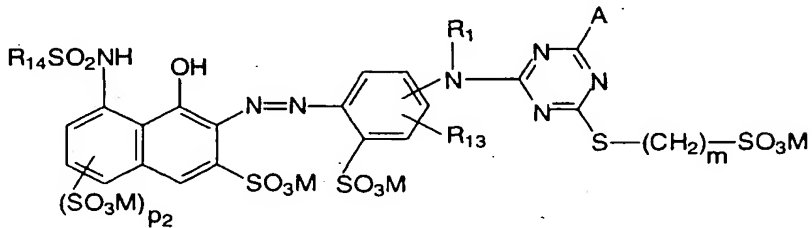
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

und

R<sub>10</sub> für CH<sub>3</sub>, COOH oder NHCOCH<sub>3</sub> steht;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chloro, Bromo oder Methyl stehen.

9. Farbstoffe der Formel (26) nach Anspruch 1,



(26)

worin

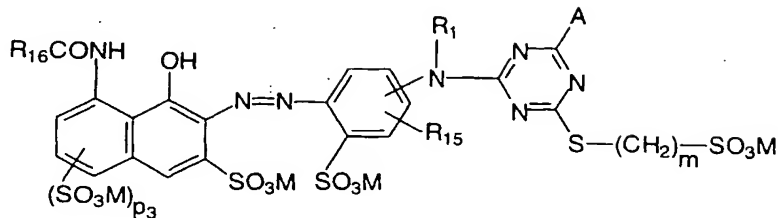
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

R<sub>13</sub> für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je bis zu 3 C-Atomen steht;

R<sub>14</sub> für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Phenyl oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Chloro, Bromo, Alkyl und Alkoxy mit je 1 bis 4 C-Atomen ausgewählt werden;  
und

$P_2$  0 oder 1 ist.

10. Farbstoffe der Formel (27) nach Anspruch 1,



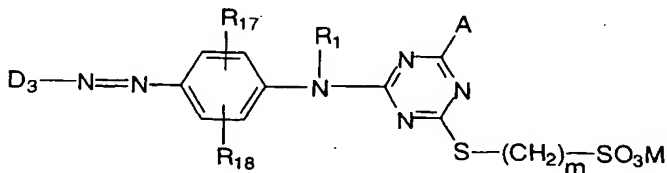
(27)

worin

A, m,  $R_1$  und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

- $R_{15}$  für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 3 C-Atomen steht;  
 $R_{16}$  für Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COOH}$  und Halogen ausgewählt werden, Phenyl oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Chloro, Bromo, Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonylamino und Alkylsulfonyl mit je 1 bis 4 C-Atomen ausgewählt werden, oder Pyridin steht;  
 und  
 $P_3$  0 oder 1 ist.

11. Farbstoffe der Formel (28) nach Anspruch 1,



(28)

worin

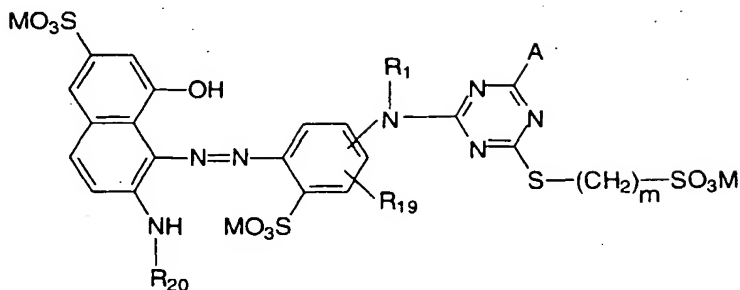
A, m,  $R_1$  und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

und

- $D_3$  für Phenyl oder einfach oder zweifach substituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Sulfo, Chloro, Bromo, Carboxy, Alkyl und Alkoxy ausgewählt werden;  
 $R_{17}$ ,  $R_{18}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chloro, Bromo, Ureido, Alkyl, Alkoxy oder Acylamino mit je

bis zu 3 C-Atomen stehen.

12. Farbstoffe der Formel (29) nach Anspruch 1,



(29)

worin

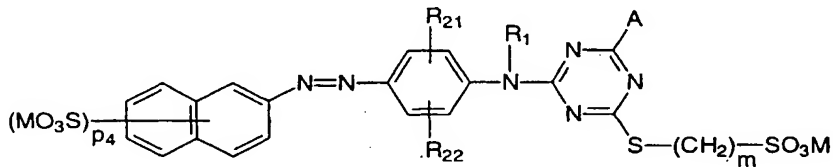
A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

und

R<sub>19</sub> für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 3 C-Atomen steht;

R<sub>20</sub> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, substituiertes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH, COOCH<sub>3</sub>, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und COCH<sub>3</sub> ausgewählt werden, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Chloro und Bromo ausgewählt werden, steht.

13. Farbstoffe der Formel (30) nach Anspruch 1,



(30)

worin

A, m, R<sub>1</sub> und M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben;

R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chloro, Bromo, Ureido, Alkyl, Alkoxy oder Acylamino mit je bis zu 3 C-Atomen stehen,

p<sub>4</sub> 1, 2 oder 3 ist und die SO<sub>3</sub>M-Gruppe in den Stellungen 1 oder 4 oder 5 oder 6 oder 7 oder 8 steht,

# EP 0 918 074 A1

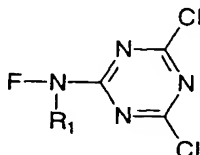
wenn  $p_4$  den Wert 1 hat; oder die  $\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen in den Stellungen 4 und 8 oder 5 und 7 oder 6 und 8 oder 1 und 5 stehen, wenn  $p_4$  den Wert 2 hat; oder die  $\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen in den Stellungen 3 und 6 und 8 oder 4 und 6 und 8 stehen, wenn  $p_4$  den Wert 3 hat.

14. Farbstoffe nach Anspruch 1, worin

- m einen Wert zwischen 2 und 4 annimmt;
- $R_1$  für Wasserstoff steht;
- M die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 hat; und
- F die gleiche Bedeutung wie in den Ansprüchen 3 bis 13 hat.

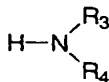
15. Verfahren zur Herstellung der Azofarbstoffe gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass

(i) eine Verbindung der Formel (5)



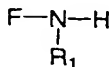
(5)

worin  $R_1$  und F die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben, mit einer Verbindung der Formel (6)



(6)

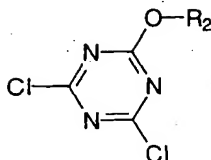
worin  $R_3$  und  $R_4$  die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben, unter Bedingungen umgesetzt wird, dass eines der Chloratome des Dichlortriazins der Formel (5) durch die Verbindung der Formel (6) ersetzt wird; oder eine Verbindung der Formel (7)



(7)

worin  $R_1$  und F die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben, mit einer Verbindung der Formel (8)

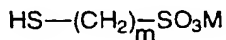




(8)

worin  $\text{R}_2$  die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 hat, unter Bedingungen umgesetzt wird, dass eines der Chloratome des Dichlortriazins der Formel (8) durch die Verbindung der Formel (7) ersetzt wird, und

(ii) das disubstituierte Triazin mit einer Verbindung der Formel (9)



(9)

worin  $m$  die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 hat, unter Bedingungen umgesetzt wird, dass das dritte Chloratom des Triazinrings durch die Verbindung der Formel (9) ersetzt wird.

16. Verwendung von Disazofarbstoffen gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zum Färben von cellulosehaltigen Materialien, Papier, Baumwolle, Viskose, Leder und Wolle.

17. Flüssige Farbstoffpräparationen, die mindestens einen Farbstoff oder eine Mischung von Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 enthalten.

18. Tinten für den Tintenstrahldruck, die mindestens einen Farbstoff oder eine Mischung von Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 enthalten.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 81 0889

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
E	WO 98 12264 A (WATSON ANTHONY ALANZO ;CARR KATHRYN (GB); ZENECA LTD (GB)) 26.März 1998 * Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3; Ansprüche; Beispiel 1 *	1,2, 13-18	C09B43/16 C09D11/00
E	WO 98 12263 A (MILLARD CHRISTINE ;GREGORY PETER (GB); BRADBURY ROY (GB); ZENECA L) 26.März 1998 * Seite 5, Zeile 17 - Zeile 36; Ansprüche; Beispiel 2 *	1,2,11, 14-18	
A,D	EP 0 755 984 A (ILFORD AG) 29.Januar 1997 * das ganze Dokument *	1-18	
A	WO 96 24636 A (ILFORD A G ;MATTHEWS RICHARD NORDAN (GB); BAETTIG KURT (CH); JAN G) 15.August 1996 * Tabelle 1, Verbindung 103 * * Ansprüche *	1-18	
A	WO 96 24635 A (ILFORD AG ;MATTHEWS RICHARD NORDAN (GB); BAETTIG KURT (CH); JAN GE) 15.August 1996 * Tabelle 1, Verbindung 104 * * Ansprüche 1-4,7-9 *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C09B C09D
A,D	EP 0 194 885 A (TAOKA CHEMICAL CO LTD ;SUMITOMO CHEMICAL CO (JP)) 17.September 1986 * Ansprüche; Beispiele *	1-18	
D	& US 4 771 129 A		
A,D	EP 0 187 520 A (ICI PLC) 16.Juli 1986 * Beispiel 4 *	1-18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21.April 1998	
		Prüfer Ginoux, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	